

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-348469

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

C08L 79/00
B32B 15/08
C08J 5/24
C08L 63/00
C08L 65/02
H05K 1/03

(21)Application number : 2001-156260

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 25.05.2001

(72)Inventor : TOBISAWA AKIHIKO

(54) HEAT-RESISTANT RESIN COMPOSITION, PREPREG AND LAMINATE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition, a prepreg and a laminate obtained from the prepreg excellent in heat resistance, dielectric property and water absorption rate.

SOLUTION: This heat-resistant resin composition contains a cyanate resin, an aralkyl-modified epoxy resin and an aralkyl resin as an essential component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-348469
(P2002-348469A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002. 12. 4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 79/00		C 0 8 L 79/00	Z 4 F 0 7 2
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	J 4 F 1 0 0
C 0 8 J 5/24	C F G	C 0 8 J 5/24	C F G 4 J 0 0 2
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A
65/02		65/02	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-156260(P2001-156260)

(22) 出願日 平成13年5月25日 (2001. 5. 25)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 飛澤 晃彦

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性樹脂組成物、これを用いたプリプレグ及び積層板

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、耐熱性、誘電特性、吸水率に優れた樹脂組成物、プリプレグ及びプリプレグから得られた積層板を提供するものである。

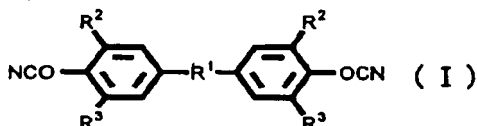
【解決手段】 シアネート樹脂、アラルキル変性エポキシ樹脂、アラルキル樹脂を必須成分として含有することを特徴とする耐熱性樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シアネート樹脂、アラルキル変性エポキシ樹脂、アラルキル樹脂を必須成分として含有することを特徴とする耐熱性樹脂組成物。

【請求項 2】 シアネート樹脂が、下記一般式 (I) で表される請求項 1 記載の耐熱性樹脂組成物。

【化 1】



R₁はアルキル基、アリール基
R₂、R₃は -H、アルキル基、アリール基

【請求項 3】 アラルキル変性エポキシ樹脂がビフェニルアラルキルエポキシ樹脂又はフェノールアラルキルエポキシ樹脂である請求項 1 又は 2 記載の耐熱性樹脂組成物。

【請求項 4】 アラルキル樹脂がビフェニルアラルキル樹脂又はフェノールアラルキル樹脂である請求項 1 乃至 3 のいずれか記載の耐熱性樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれか記載の耐熱性樹脂組成物を基材に含浸させてなるプリプレグ。

【請求項 6】 請求項 5 記載のプリプレグを 1 枚又は 2 枚以上重ね合わせ加熱加圧してなる難燃性積層板又は銅張積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性に優れ、誘電特性に優れた樹脂組成物、プリプレグ及び積層板に関するものである。特に、高周波用回路基板の用途に好適に用いられるものである。

【0002】ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話等の情報処理機器は小型化が求められている。LSI 等の電子部品を搭載するプリント配線板においても小型軽量化の要求は強くなっている。小型軽量化のためには配線幅を小さくすることや、スルーホール径を小さくしメッキ厚を薄くすることが必要である。メッキ厚を薄くすると熱衝撃時にメッキクラックが発生するおそれがあり、耐熱性が要求される。また同時にこれらの情報処理用危機の高速化も要求されており CPU クロック周波数が高くなっている。そのため信号伝搬速度の高速化が要求されており、高速化に有利な誘電率、誘電正接の低いプリント板であることが必要とされる。

【0003】耐熱性に優れ、誘電特性に優れた樹脂としてシアネート樹脂が用いられる（例えば、特開平 8-8501 号公報）。シアネート樹脂は硬化反応によって水酸基などの分極の大きい反応基が生じることがないため、誘電特性が非常に優れている。しかしながら窒素原子を多く含むため吸水率が高い欠点がある。

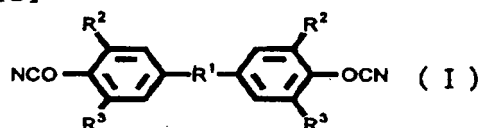
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題を解決すべく検討結果なされたものであり、耐熱性、誘電特性、低吸水性に優れた樹脂組成物、プリプレグ及びプリプレグから得られた積層板を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1) シアネート樹脂、アラルキル変性エポキシ樹脂、アラルキル樹脂を必須成分として含有することを特徴とする耐熱性樹脂組成物、(2) シアネート樹脂が、下記一般式 (I) で表される第 (1) 項記載の耐熱性樹脂組成物、

【化 2】



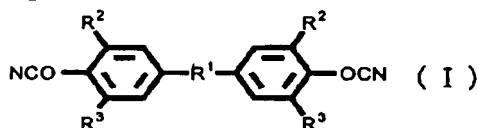
R₁はアルキル基、アリール基
R₂、R₃は -H、アルキル基、アリール基

(3) アラルキル変性エポキシ樹脂がビフェニルアラルキルエポキシ樹脂又はフェノールアラルキルエポキシ樹脂である第 (1) 又は (2) 項記載の耐熱性樹脂組成物、(4) アラルキル樹脂がビフェニルアラルキル樹脂又はフェノールアラルキル樹脂である第 (1) 乃至 (3) 項のいずれか記載の耐熱性樹脂組成物、(5) 第 (1) 乃至 (4) 項のいずれか記載の耐熱性樹脂組成物を基材に含浸させてなるプリプレグ、(6) 第 (5) 項記載のプリプレグを 1 枚又は 2 枚以上重ね合わせ加熱加圧してなる難燃性積層板又は銅張積層板、である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明で用いるシアネート樹脂は、ビスフェノール A 型シアネート樹脂、ビスフェノール AD 型シアネート樹脂、テトラメチルビスフェノール F 型シアネート樹脂、フェノールノボラック型シアネート樹脂等が挙げられる。これらの中でも、下記一般式 (I) で表されるシアネート樹脂が汎用性の点で好ましい。

【化 3】



R₁はアルキル基、アリール基
R₂、R₃は -H、アルキル基、アリール基

また、前記シアネート樹脂をプレポリマー化したものも成形性、流動性を調整するために好ましく使用され、本発明のシアネート樹脂に含まれるものである。プレポリマー化は、通常加熱熔融して行われる。本発明でプレポ

リマーとは、3 量化率 20～50%のものをいう。3 量化率は赤外分光分析装置を用いて求めることができる。なお、一般式 (I) を有するシアネート樹脂と前記シアネート樹脂をプレポリマー化したものとを併用しても構わない。シアネート樹脂は、特に限定されないが、樹脂成分 100 重量部中、20～60 重量部が好ましい。20 重量部未満では誘電特性が十分でなく、また 60 重量部を越えると反応が極めて速くすみ成形が困難となり好ましくない。本発明における一般式 (I) で表されるシアネート樹脂の R 1 のアルキル基は炭素数 1～6 が好ましく、アリール基は炭素数 2～6 が好ましい。また、同様に R 2 のアルキル基は炭素数 1～4 が好ましく、アリール基は炭素数 1～3 が好ましい。炭素数が多いと耐熱性が低下する場合がある。

【0007】本発明で用いるアラルキル変性エポキシ樹脂は、フェノールアラルキルエポキシ樹脂、ビフェニルアラルキルエポキシ樹脂、ナフタレンアラルキルエポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でもビフェニルアラルキルエポキシ樹脂及び／又はフェノールアラルキルエポキシ樹脂が難燃性の点で好ましく用いられる。前記アラルキル変性エポキシ樹脂は、特に限定されないが、樹脂成分 100 重量部中、20～50 重量部が好ましい。20 重量部未満では低吸水性が十分でなく、また 50 重量部を越えると 260℃の半田耐熱性が悪化し好ましくない。前記アラルキル変性エポキシ樹脂の中でもビフェニルアラルキルエポキシ樹脂が、エポキシ当量が大きく低吸水性の効果が大きい点で特に好ましい。また、本発明でビフェニルアラルキルエポキシ樹脂を用いる場合、その繰返し単位は 2～7 が 260℃の半田耐熱性の点で好ましい。繰返し単位が 2 未満であると架橋密度が低下する傾向があり 260℃での半田耐熱性が悪化する場合があり、7 を超えるとシアネート樹脂との相溶性が悪化する場合がある。また、フェノールアラルキルエポキシ樹脂を用いる場合、繰返し単位は 2～7 が 260℃の半田耐熱性の点で特に好ましい。繰返し単位が 2 未満であると架橋密度が低下する傾向があり 260℃での半田耐熱性が悪化する場合があり、7 を超えるとシアネート樹脂との相溶性が悪化する場合がある。

【0008】本発明で用いるアラルキル樹脂は、フェノールアラルキル樹脂、ビフェニルアラルキル樹脂、ナフタレンアラルキル樹脂等を挙げることができる。これらの中でもビフェニルアラルキル樹脂又はフェノールアラルキル樹脂が水酸基当量が大きく低吸水性の効果が大きい点で好ましい。本発明でアラルキル樹脂は、樹脂成分 100 重量部中、20～50 重量部が好ましい。20 重量部未満では低吸水性が十分でなく、また 50 重量部を越えると 260℃の半田耐熱性が低下する場合がある。また、本発明でビフェニルアラルキル樹脂を用いる場合、繰返し単位は 2～7 が 260℃の半田耐熱性の点で好ましい。繰返し単位が 2 未満であると架橋密度

が低下する傾向があり 260℃での半田耐熱性が低下する場合があり、7 を超えるとシアネート樹脂との相溶性が低下する場合がある。また、フェノールアラルキル樹脂を用いる場合、繰返し単位は 2～7 が 260℃の半田耐熱性の点で特に好ましい。繰返し単位が 2 未満であると架橋密度が低下する傾向があり 260℃での半田耐熱性が悪化する場合があり、7 を超えるとシアネート樹脂との相溶性が低下する場合がある。

【0009】アラルキル変性エポキシ樹脂のエポキシ当量とアラルキル樹脂の水酸基当量との比は 0.8～1.2 が好ましい。0.8 未満もしくは 1.2 を超えると誘電特性が低下する場合がある。

【0010】前述のように、シアネート樹脂は硬化反応によってトリアジン環を生じるが、トリアジン環は対称性に優れているため分極が小さく誘電特性が非常に優れている。更に、トリアジン環は窒素を含む剛直構造であるため難燃性に優れている特徴がある。しかし、シアネート樹脂は、窒素含有率が高いため、吸水率が高い欠点がある。吸水率を低下させるためには、エラストマーやジシクロペンタジエン樹脂などの低吸水性樹脂を添加する方法があるが、これらの樹脂は燃焼しやすい欠点がある。本発明ではこの問題を解決するため、シアネート樹脂にアラルキル変性エポキシ樹脂とアラルキル樹脂とを併用する。アラルキル変性エポキシ樹脂の中でもフェノールアラルキルエポキシ樹脂、ビフェニルアラルキルエポキシ樹脂はエポキシ当量が大きく、また、アラルキル樹脂の中でもフェノールアラルキル樹脂、ビフェニルアラルキル樹脂は水酸基当量が大きいため、エポキシの反応によって生じる水酸基濃度が小さくなるため誘電特性に優れている。また分子中のベンゼン環によって疎水性が高く吸水率も低い。またアラルキル構造は、ベンゼン環含有率が高く炭化しやすいため、燃焼しにくくシアネート樹脂の優れた耐燃性を低下させない。さらにエポキシ基と水酸基はシアネート基と反応するため、樹脂骨格中に組み込むことができるのでシアネート樹脂の優れた耐熱性を低下させない。また水酸基とシアネート基の反応速度が速いため、水酸基を用いないときと比較して硬化を速やかに行うことができる。

【0011】本発明で用いる基材としては、ガラス繊維布、ガラス不織布、あるいはガラス以外を成分とする繊維布又は不織布等が挙げられる。これら基材の中でも強度、吸水率の点でガラス繊維布が好ましい。

【0012】本発明で得られる樹脂組成物を基材に含浸させる方法には、一般的な含浸塗布設備等を用いることができる。本発明においては、基材に含浸する際には通常溶剤に溶解したワニスの形で使用することが含浸性の点で好ましい。用いられる溶媒は組成に対して良好な溶解性を示すことが望ましいが、悪影響を及ぼさない範囲で貧溶媒を使用しても構わない。良好な溶解性を示す溶媒としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等

が挙げられる。本発明の樹脂組成物を溶剤に溶解して得られるワニスを、基材に含浸させ、80～200℃で乾燥させることによりプリプレグを得ることが出来る。

【0013】本発明で得られたプリプレグを1枚又は2枚以上重ね合わせ、150～200℃で加熱加圧して積層板又は銅張積層板を得ることができる。

【0014】本発明の樹脂組成物は、上述したシアネート樹脂とアラルキル変性エポキシ樹脂及びアラルキル樹脂を必須成分として含有するが、本発明の目的に反しない範囲において、その他の樹脂、硬化促進剤、カップリング剤、難燃剤、その他の成分を添加することは差し支えない。難燃剤として、臭素化エポキシ樹脂を用いると、エポキシ基とシアネート基が反応し、難燃剤を樹脂骨格中に組み込むことができるため、樹脂の特性を低下させず好ましい。

【0015】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例】（実施例1）ビスフェノールAシアネート樹脂（プレポリマー化したもの、3量化率40%、チバガイギー社製B-40）30重量部、ビフェニルアラルキルエポキシ樹脂（エポキシ当量285、日本化薬社製NC-3000SH）39重量部、ビフェニルアラルキル樹脂（水酸基当量225、明和化成社製MEH7851-3H）31重量部にメチルセルソルブを加え、不揮発分濃度55重量%となるようにワニスを調整した。このワニスをを用いて、ガラス織布（厚さ0.18mm、日東*

*紡績（株）製）100重量部にワニス固形分で80重量部含浸させて、150℃の乾燥機炉で5分乾燥させ、樹脂含有量44.4%のプリプレグを作成した。上記プリプレグを6枚重ね、上下に厚さ35μmの電解銅箔を重ねて、圧力40kgf/cm²、温度200℃で120分、220℃で60分加熱加圧成形を行い、厚さ1.2mmの両面銅張積層板を得た。

【0016】（実施例2～9、及び比較例1～4）表1に示した配合処方で、これ以外は全て実施例1と同様の方法で両面銅張積層板を作成した。

【0017】得られた銅張積層板については難燃性、半田耐熱性、ピール強度および吸水率を測定した。半田耐熱性、ピール強度、吸水率についてはJISC6481に準じて測定し、半田耐熱性は煮沸2時間の吸湿処理を行った後、260℃の半田槽に120秒浸漬した後の外観の異常の有無を調べた。難燃性は1mm厚のサンプルをUL-94規格に従い垂直法で評価した。ガラス転移点はレオメトリックス製RDS-7700を用いて、昇温速度3℃/min、周波数1Hzで測定した。誘電率、誘電正接の測定はJISC6481に準じて行い、周波数1MHzの静電容量を測定して求めた。評価結果を表1に示す。実施例に示す銅張積層板はいずれも誘電率、誘電正接が低く、耐熱性、半田耐熱性、吸水率に優れていることがわかる。

【0018】

【表1】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
配合量 (重量部)	シアネート樹脂 ¹⁾	30	20	30	30	30	15	59	30
	ビフェニルアラルキルエポキシ樹脂 ²⁾	39	45	43			48	25	35
	フェノールアラルキルエポキシ樹脂 ³⁾				38	40			
	ビフェニルアラルキル樹脂 ⁴⁾	31	35		34		37	16	22
	フェノールアラルキル樹脂 ⁵⁾			27		30			35
エポキシ樹脂/アラルキル樹脂当量比		1	1	1	1	1	1	0.8	1.2
特性	ガラス転移温度(℃)	185	170	195	183	202	165	225	180
	誘電率(1MHz)	4.01	4.10	4.11	4.11	4.15	4.19	4.03	4.09
	誘電正接(1MHz)	0.005	0.007	0.005	0.006	0.006	0.006	0.007	0.006
	半田耐熱性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	吸水率	0.11	0.09	0.13	0.13	0.14	0.07	0.20	0.12
	ピール強度	1.37	1.25	1.25	1.30	1.31	1.15	1.37	1.33

【0019】

【表2】

項目	比較例1	比較例2	比較例3
配合量 (重量部)	シアネート樹脂 ¹⁾	100	30
	ビフェニルアラルキルエポキシ樹脂 ²⁾		30
	フェノール/ホスラックエポキシ樹脂 ⁶⁾		51
	フェノール/ホスラック樹脂 ⁷⁾		25
エポキシ樹脂/アラルキル樹脂当量比		1	1
特性	ガラス転移温度(℃)	230	210
	誘電率(1MHz)	4.00	4.25
	誘電正接(1MHz)	0.015	0.01
	半田耐熱性	異常なし	異常なし
	吸水率	0.25	0.20
	ピール強度	1.60	1.11

(5)

特開 2002-348469

7

8

【0020】表の注

- (1) ビスフェノール A シアネート (プレポリマー化：3 量化率 40%、商品名：チバガイギー社製 B-40)
(2) ビフェニルアラルキルエポキシ樹脂 (エポキシ当量 285、商品名：日本化薬社製 NC-3000SH)
(3) フェノールアラルキルエポキシ樹脂 (エポキシ当量 235、商品名：三井化学社製 E-XL-3L)
(4) ビフェニルアラルキル樹脂 (水酸基当量 225、商品名：明和化成社製 MEH7851-3H)
(5) フェノールアラルキル樹脂 (水酸基当量 175、商品名：三井化学社製 XLC-L)

(6) フェノールノボラックエポキシ樹脂 (エポキシ当量 190、大日本インキ化学工業社製エピクロン N-770)

(7) フェノールノボラック樹脂 (水酸基当量 105、住友ベークライト社製 PR-51470)

【0021】

【発明の効果】本発明の耐熱性樹脂組成物は、プリント配線板材料に適用された場合、高耐熱性を有し、誘電率が低い特性を有し、かつ吸水率に優れた特性を有している。従って、今後、小型情報処理用危機のプリント配線板に最適な樹脂組成物を提供するものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーム (参考)

H05K 1/03

610

H05K 1/03

610L

F ターム (参考) 4F072 AB09 AB28 AB29 AD11 AD33
AD34 AD45 AG03 AH02 AJ04
4F100 AB17A AB17C AB33A AB33C
AG00B AH02B AK33B AK51B
AK53B AT00B BA03 BA06
BA14B DG12B EJ82B GB43
JG05 JJ03 JJ07
4J002 CD072 CD202 CE003 CM021

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)